

METHOD FOR PRODUCING KETONE**Publication number:** JP2002173460**Publication date:** 2002-06-21**Inventor:** HISAMURA KOJI; YAMANAKA NORIHIRO; SUGITANI TAKESHI**Applicant:** KYOWA YUKA KK**Classification:****- international:** *C07C45/71; C07B61/00; C07C49/04; C07B61/00; C07C45/00; C07B61/00; C07C49/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C45/71; C07C49/04***- European:****Application number:** JP20000372458 20001207**Priority number(s):** JP20000372458 20001207[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002173460**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for industrially and advantageously producing a ketone without requiring high temperatures in the process by reacting an alcohol with a methylketone.

SOLUTION: This method for producing a ketone expressed by formula (III) (wherein R1 and R2 are each the same or different and express alkyls) is to react an alcohol expressed by formula (I) with a methylketone expressed by formula (II) in the presence of a nickel catalyst carried on a support.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-173460
(P2002-173460A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 45/71		C 0 7 C 45/71	4 H 0 0 6
49/04		49/04	E 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-372458(P2000-372458)

(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000.12.7)

(71) 出願人 000162607

協和油化株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72) 発明者 久村 孝治

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和
油化株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 山中 典弘

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和
油化株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 杉谷 毅

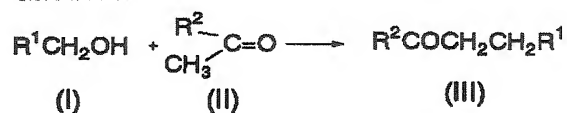
三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和
油化株式会社四日市研究所内Fターム(参考) 4H006 AA02 AC25 BA21 BA55 BC10
4H039 CA91 CD10 CD30 CE10

(54) 【発明の名称】 ケトン類の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、アルコールとメチルケトンとを反応させてケトン類を製造する方法において、高温を必要としない工業的に有利なケトン類の製造法を提供することにある。

【解決方法】



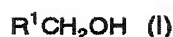
(式中、R¹およびR²は、同一または異なってアルキルを表す)

本発明は、式(I)で表されるアルコールと式(II)で表されるメチルケトンとを担体に担持されたニッケル触媒の存在下で反応させることを特徴とする式(III)で表されるケトン類の製造法を提供する。

【特許請求の範囲】

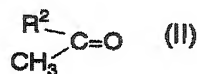
【請求項1】 式(I)

【化1】



(式中、 R^1 はアルキルを表す)で表されるアルコールと式(II)

【化2】



(式中、 R^2 はアルキルを表す)で表されるメチルケトンとを担体に担持されたニッケル触媒の存在下で反応させることを特徴とする式(III)

【化3】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ前記と同義である)で表されるケトン類の製造法。

【請求項2】 式(II)で表されるメチルケトンがアセトンである請求項1記載の製造法。

【請求項3】 担体が、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、ベントナイト、活性白土、酸性白土、ケイ酸マグネシウム、カオリン、酸化マグネシウム、シリカー酸化マグネシウムまたはタルクである請求項1または2に記載の製造法。

【請求項4】 式(I)で表されるアルコールと式(II)で表されるメチルケトンとの反応温度が100～200℃である請求項1～3のいずれかに記載の製造法。

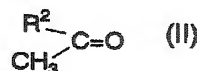
【請求項5】 式(I)

【化4】



(式中、 R^1 はアルキルを表す)で表されるアルコールと、式(II)

【化5】



(式中、 R^2 は前記と同義である)で表されるメチルケトンと式(IV)

【化6】



(式中、 R^2 は前記と同義である)で表される2級アルコールの混合液とを担体に担持されたニッケル触媒の存在下で反応させることを特徴とする式(III)

【化7】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ前記と同義である)で表されるケトン類の製造法。

【請求項6】 式(II)で表されるメチルケトンがアセトンであり、式(IV)で表される2級アルコールがイソプロピルアルコールである請求項5記載の製造法。

【請求項7】 担体が、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、ベントナイト、活性白土、酸性白土、ケイ酸マグネシウム、カオリン、酸化マグネシウム、シリカー酸化マグネシウムまたはタルクである請求項5または6に記載の製造法。

【請求項8】 式(I)で表されるアルコールと、式(II)で表されるメチルケトンと式(IV)で表される2級アルコールの混合液との反応温度が100～200℃である請求項5～7のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルコールとメチルケトンとを反応させてケトン類を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ケトン類は、溶剤、可塑剤等や工業用製品の原料等として有用である。ケトン類を製造する方法としては、例えば、触媒の存在下に第一級アルコールとアセトン等のメチルケトンとから製造する方法が知られている。例えば、米国特許第4739122号にはアルミナを担体とした銅触媒の存在下、アセトンおよびイソプロパノールとブタノールとを、216～254℃の温度で反応させることにより2-ヘプタノンを5.9～18.3%の収率で製造する方法が開示されている。

【0003】また、J. Org. Chem., 7, 189 (1942)は、アルミナを担体とした銅-亜鉛触媒の存在下、アセトンとブタノールを、309℃で反応させることにより2-ヘプタノンを製造する方法を記載している。しかしながら、前記のいずれの方法でも反応時に210℃以上の高温が必要である。

【0004】

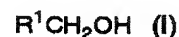
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルコールとメチルケトンとを反応させてケトン類を製造する方法において、高温を必要としない工業的に有利なケトン類の製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(I)

【0006】

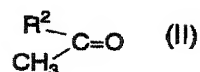
【化8】



【0007】(式中、 R^1 はアルキルを表す)で表されるアルコールと式(II)

【0008】

【化9】



【0009】(式中、 R^2 はアルキルを表す)で表されるメチルケトンとを担体に担持されたニッケル触媒の存在下で反応させることを特徴とする式(III)

【0010】

【化10】



【0011】(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ前記と同義である)で表されるケトン類の製造法を提供する(この製造法を本発明の製造法1と表現することもある)。以下、本明細書中においては、式(I)で表されるアルコールを単にアルコールと、式(II)で表されるメチルケトンとを単にメチルケトンと、式(III)で表されるケトン類を単にケトン類と、担体に担持されたニッケル触媒を本発明における触媒と表現することもある。

【0012】

【発明の実施の形態】式(I)～(III)の基の定義において、アルキルとしては、直鎖または分枝状の炭素数1～20の、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ペンタデシル、エイコシル等があげられるが、中でも炭素数1～8のものが好ましい。また、メチルケトンとしてはアセトンが好ましい。

【0013】原料であるアルコールの好ましい具体例としては、例えば、エタノール、プロパノール、2-メチルプロパノール、ブタノール、ペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール等があげられる。本発明の製造法1におけるメチルケトンとアルコールのモル比は、特に限定されないが、1:0.05～1.0であるのが好ましく、1:0.2～2であるのがより好ましい。

【0014】本発明における触媒において、その担体としては、例えば、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、ベントナイト、活性白土、酸性白土、ケイ酸マグネシウム、カオリン、酸化マグネシウム、シリカ-酸化マグネシウム、タルク等があげられるが、中でも、シリカ、シリカ-アルミナ、ケイソウ土、シリカ-酸化マグネシウムが好ましく、さらには、シリカ-酸化マグネシウムがより好ましく使用される。さらにシリカ-酸化マグネシウムの中でも、シリカと酸化マグネシウムの重量比が、8:2～6:4のものがより好ましく使用される。

【0015】本発明における触媒において、ニッケルの含量が30～70重量%であるものが好ましく使用される。本発明における触媒は、通常は、市販品として入手することが可能であり、例えば、日揮化学製のN-101F、N-102F、N-103F、セラニーズ社製のcelActive Ni55/5、celActive Ni60/15、エンゲルハルド社製のNi-3288、Ni-5256等があげられる。また、本発明における触媒は、公知の方法〔元素別触媒便覧(触媒工学講座10)、474～482頁、地人書館、昭和42年2月25日発行 等〕等により調製することも可能である。

【0016】本発明における触媒は、前記にあげた市販品をそのまま使用してもよいが、予め、水素で還元した後に使用してもよい。この場合の還元条件は、使用する触媒によって異なるが、水素のガス空間速度GHSV〔本発明における触媒(cm^3)に対するガスの流速($\text{cm}^3/\text{時間}$)〕は10～500(/時間)であるのが好ましい。

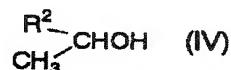
【0017】本発明の製造法1における反応は、バッチ方式で行うことも可能であるが、本発明における触媒を固定床触媒として、連続的に反応を行うことも可能である。バッチ方式の場合の、本発明における触媒の使用量は、原料(メチルケトン+アルコール)に対して5～30%であるのが好ましい。また、本発明における触媒を固定床触媒として、連続的に反応を行う場合には、本発明における触媒の使用量は特に限定されないが、原料(メチルケトン+アルコール)の液空間速度LHSV〔本発明における触媒(cm^3)に対する原料液の流速($\text{cm}^3/\text{時間}$)〕が0.1～1.0(/時間)であるのが好ましく、0.5～4.0(/時間)であるのがより好ましい。

【0018】反応温度は、特に限定されないが、100～200℃であるのが好ましい。反応圧力は、0.1～5MPaであるのが好ましい。また、反応は、通常、無溶媒で行うか、不活性な溶媒の存在下、行ってもよく、その不活性な溶媒の具体例としては、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等があげられる。

【0019】また、反応は、前記以外の方法として回分式、半回分式等のいずれの方式でも行うことができる。また、原料としてメチルケトンの一部をメチルケトンと対応する式(IV)

【0020】

【化11】



【0021】(式中、 R^2 は前記と同義である)で表される2級アルコールに置きかえてもよく、この場合のメ

チルケトンと式(IV)で表される2級アルコールのモル比は、1:0.01~0.8であるのが好ましく、1:0.1~0.4であるのがより好ましい。従って、本発明は、式(I)で表されるアルコールと、式(III)で表されるメチルケトンと式(IV)で表される2級アルコールの混合液とを担体に担持されたニッケル触媒の存在下で反応させることを特徴とする式(III)で表されるケトン類の製造法も提供する(この製造法を本発明の製造法2と表現することもある)。この場合、式(III)で表されるメチルケトンがアセトンであり、式(IV)で表される2級アルコールがイソプロピルアルコールであるのが好ましい。本発明の製造法2における反応条件等は、前記で説明した本発明の製造法1の反応条件等と同様に設定することができる。

【0022】本発明の製造法1および2は、副生成物の生成が少ないという長所を有する。前記のようにして得られたケトン類を含む反応液は、触媒を濾過等により分離した後、蒸留等による精製に付すことができる。本発明の製造法1または2により得られるケトン類は、溶剤、可塑剤等や工業用製品の原料等として有用である。

【0023】

【実施例】参考例1：触媒の前処理

5~7メッシュに破碎したN-101F触媒〔日揮化学製：Ni(55.5%)、SiO₂(12.0%)、MgO(5.2%)〕100mlを内径2.3cmの金属製反応器に充填し、室温下で窒素をGHSV=12で流し0.4MPaに加圧し、さらにブタノールをLHSV=1.0で通液する。次に50℃/時間で120℃まで昇温し、水素をGHSV=12で流して、触媒還元を70時間行った後、窒素を止め、水素のみで2.0MPaまで昇圧し、180℃まで昇温して、さらに70時間触媒還元を行った。この還元された触媒を実施例1~6で使用した。

【0024】実施例1

参考例1で得られた触媒を反応器に入れ、窒素をGHSV=60で流し2.0MPaに加圧し、さらにアセトンとブタノールの混合液(モル比1:0.5)をLHSV=1.8で通液し、反応温度を180℃に昇温して反応を行った。反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ブタノールの転化率は49%で、2-ヘプタノンの選択率は73%であった。また、アセトンからの転化率は23%で、2-ヘプタノンの選択率は70%であった。ガスクロマトグラフィーの分析条件は以下の通りである(以下の実施例においても同様の条件でガスクロマトグラフィー分析を行った)。

(ガスクロマトグラフィー分析条件)

カラム：DB-5(ジェー・アンド・ダブリュ・サイエンティフィック社製)とHP-INNOWax(ヒューレット・パッカード社製)を直列につないだ。

カラム温度：50℃で10分間保持後、6℃/分で110℃まで昇温後、同温度で10分間保持、さらに、10℃/分で220℃まで昇温後、同温度で9分間保持。

注入口：250℃

検出器：FID(水素炎イオン検出器)

【0025】実施例2

アセトンとブタノールのモル比を1:1、液空間速度LHSVを1.0、反応温度を160℃とする以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物を分析した結果、ブタノールの転化率は23%で、2-ヘプタノンの選択率は75%であった。また、アセトンからの転化率は25%で、2-ヘプタノンの選択率は70%であった。

【0026】実施例3

ブタノールの代わりにエタノールを用い、LHSV=1.0、反応温度160℃とする以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物を分析した結果、エタノールの転化率は29%で、2-ペンタノンの選択率は76%であった。また、アセトンからの転化率は18%で、2-ペンタノンの選択率は79%であった。

【0027】実施例4

ブタノールの代わりに2-エチルヘキサノールを用い、アセトンと2-エチルヘキサノールのモル比を1:0.35とする以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物を分析した結果、2-エチルヘキサノールの転化率は51%で、5-エチル-2-ノナノンの選択率は61%であった。また、アセトンからの転化率は25%で、5-エチル-2-ノナノンの選択率は42%であった。

【0028】実施例5

ブタノールの代わりに2-メチルプロパノールを用いる以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物を分析した結果、2-メチルプロパノールの転化率は43%で、5-メチル-2-ヘキサノンの選択率は69%であった。また、アセトンからの転化率は27%であり、5-メチル-2-ヘキサノンの選択率は59%であった。

【0029】実施例6

アセトンの代わりにアセトンとイソプロパノールの混合液(モル比=1:0.2)を用いる以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物を分析した結果、ブタノールの転化率は49%で、2-ヘプタノンの選択率は73%であった。また、アセトンからの転化率は23%で、2-ヘプタノンの選択率は75%であった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、アルコールとメチルケトンとを反応させてケトン類を製造する方法において、高温を必要としない工業的に有利なケトン類の製造法が提供される。